

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

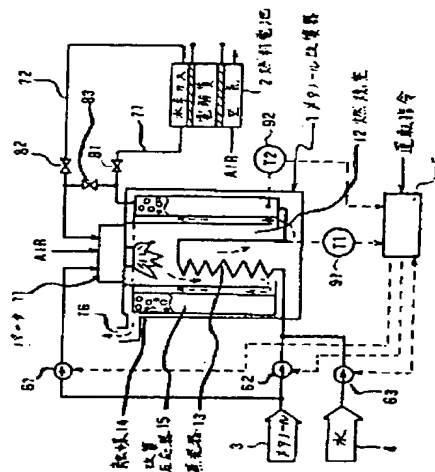
(11) Publication number: **62241803 A**(43) Date of publication of application: **22 . 10 . 87**(51) Int. Cl. **C01B 3/38**(21) Application number: **61082588**(22) Date of filing: **10 . 04 . 86**(71) Applicant: **FUJI ELECTRIC CO LTD**(72) Inventor: **YOSHIOKA HIROSHI****(54) STARTING OF METHANOL REFORMING APPARATUS****(57) Abstract**

PURPOSE: To efficiently and rapidly increase the temperature of a catalyst and shorten the starting time, by heating the catalyst from the inside and outside with superheated vapor produced by combustion of a burner and evaporator, heating the catalyst to a given reforming temperature and starting reforming reaction.

CONSTITUTION: Methanol is fed from a feed source 3 to a burner 11 and burned to heat an evaporator 13 and reforming reactor 15 in a combustion chamber 12. When the temperature of a catalyst 4 exceeds the methanol evaporation temperature, the methanol is fed to the evaporator 13 under a command of a controlling part 5 and the evaporated superheated vapor is passed through the reforming reactor 15 to heat the catalyst 14. When the catalyst temperature exceeds 100°C, the feed of the methanol is stopped to feed water from a feed part 4 to the evaporator 13 and pass the superheated vapor to the reforming reactor 15. When the catalyst is further heated to a high temperature and attains $\approx 200^{\circ}\text{C}$ corresponding to the given reforming reaction temperature, a blend of the methanol with water is then fed to the evaporator 13 to start the reforming reaction

and convert the methanol into hydrogen-rich gas, which is then delivered from a reforming apparatus 1.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A)

昭62-241803

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月22日

C 01 B 3/38

7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 メタノール改質器の起動方法

⑯ 特 願 昭61-82588

⑰ 出 願 昭61(1986)4月10日

⑱ 発 明 者 吉 岡 浩 川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 出 願 人 富士電機株式会社 川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 メタノール改質器の起動方法

2. 特許請求の範囲

1) パーナを装備の燃焼室内に蒸発器、および触媒を充填した改質反応器を直列に接続して配備したメタノール改質器に、パーナの燃焼状態で蒸発器へメタノールないし水を単独で送り込み、蒸発器で生成した過熱蒸気を後段の改質反応器内へ過流させることにより触媒を内外から同時加熱して所定の改質反応温度まで昇温させ、しかる後にメタノールと水とを混合して送り込んでメタノールの改質反応を開始させることを特徴とするメタノール改質器の起動方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の起動方法において、改質原料の単独供給工程でまずメタノールを送り込み、この状態で触媒温度が水の蒸発温度以上になった段階で次にメタノールに代えて水を送り込み、この状態で触媒温度を所定の改質反応温度まで加熱昇温させるようにしたことを特徴とするメタノール改質器の起動方法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の属する技術分野】

この発明は、小型燃料電池発電システムに組み込んで使用するメタノール改質器の起動方法に関する。

【従来技術とその課題点】

新しい発電装置として注目されている燃料電池は小出力でも高い効率が得られることから、最近では従来のエンジン発電機に代わる移動用電源、離島用電源等としての開発、展開が進められつつある。一方、このような小型燃料電池発電システムに対しては、燃料電池へ供給する燃料ガスの水素源として天然ガスの改質に比べて改質反応温度が大幅に低く、かつ改質工程も簡易で済むメタノールを改質原料としたメタノール改質器の適用が好適である。しかしてかかるメタノール改質器を前記のような移動用電源等の小型燃料電池発電システムに適用する場合には、その発電システムの性格から運転開始に当たってはより早い起動時間で定常運転状態を確立できることが望まれる。

一方、かかるメタノール改質器の構成はよく知られているように、バーナを装填の燃焼室内にメタノール、水の改質原料を気化させる蒸発器と、該蒸発器で気化された原料ガスを鋼系の触媒と接触させて水素リッチなガスに改質する改質反応器とを直列に接続して配備して成るものであり、前記蒸発器にメタノールと水とを混合して供給することにより、改質反応器でメタノールが水蒸気改質されて水素リッチなガスが得られる。なおこの場合にメタノールを水蒸気で改質する改質反応温度は200～300℃程度が適温であり、かつその反応は吸熱反応により進行する。したがってメタノール改質器を運転するには起動開始後に、前記した吸熱反応である改質反応を行う以前の段階で、まず改質反応器内に充填されている触媒の温度を前記した改質反応温度まで昇温させてから定常運転状態を確立させる必要があり、かつこの間の改質器起動時間を早めるにはいかにして触媒温度を所定の改質反応温度まで早急に高めるかが運転上で重要なポイントとなる。

を例にとると、通常のバーナ燃焼条件では改質器の起動開始後に触媒温度が所定の改質反応温度に到達して定常運転状態を確立させるまでには、第3図の点線Aで示すように約1時間もの長い起動時間を必要とする。またかかる方法で起動時間の短縮を図るように、仮にバーナで多量の燃料を燃焼させると、第3図の破線Bで示すように昇温過程で改質反応器内の触媒温度が300℃を超えるオーバーシュートが発生して過熱状態となり、触媒の性能劣化を来すという問題が発生する。

【発明の目的】

この発明は上記の点にかんがみなされたものであり、既存の改質器設備をそのまま使用しつつ、触媒の過熱状態を防止し、かつ起動開始から定常運転状態が確立するまでの起動時間を大幅に短縮できるようにしたメタノール改質器の起動方法を提供することを目的とする。

【発明の要点】

上記目的を達成するために、この発明は起動開始後にバーナの燃焼状態で蒸発器へメタノールな

ところで通常のメタノール改質器を対象とした従来の一般的な起動方法としては、改質器の系内に窒素ガス等の不活性ガスを流しながらバーナを燃焼して改質反応器の触媒温度を所定温度まで昇温させ、しかる後に窒素ガスに代えて改質原料を送り込む起動方法が採用されているが、前記した移動電源用等の小型燃料電池発電システムへの適用の場合には、このような窒素ガス源等を余分に設備することは発電システムの設備大型化、運転管理の煩雑化を招くことになる。

このために小型発電システムに組込んだメタノール改質器に対する従来の起動方法は、まず改質原料を供給しない状態でバーナを燃焼し、この燃焼ガス熱により蒸発器、改質反応器を所定温度まで加熱昇温させ、しかる後に改質原料を系内に送り込んで改質反応を開始させる起動方法が通常採られている。しかしバーナの燃焼熱だけで加熱昇温させる方法では燃焼ガスと改質反応器の内部に充填されている触媒との間の伝熱効率が比較的低く、例えば数KW規模の燃料電池発電システム

いし水を単独で送り込み、蒸発器で生成した過熱蒸気を後段の改質反応器内へ過流させることにより触媒を前記バーナの燃焼熱、および改質原料の過熱蒸気の保有する顕熱とで内外から同時加熱して所定の改質反応温度まで早急に昇温させ、しかる後にメタノールと水とを混合して送り込んでメタノールの改質反応を開始させて起動時間の短縮化を図るようにしたものである。

【発明の実施例】

第1図はこの発明の実施例によるメタノール改質器の起動方法のフローチャート、第2図はメタノール改質器を含む燃料電池発電システムの系統図を示すものであり、まず第2図によりシステム全体の構成を説明する。図において1はメタノール改質器、2は燃料電池、3はメタノール供給源、4は水供給源、5が改質器の運転制御部である。ここでメタノール改質器2は、バーナ11を装填した燃焼室12の内部に蒸発器13、および触媒14を充填した改質反応器15を直列に接続して内蔵配備して成る。また前記バーナ11は燃 ポンプ61を介し

てメタノール供給源3に、蒸発器13はメタノールポンプ62、水ポンプ63を介してメタノール供給源3および水供給源4に接続配管されている。さらに改質器1と燃料電池2との間では、改質反応器15の出口と燃料電池の水素ガス室入口との間が水素ガス管路71を介して接続され、また燃料電池の水素ガス室出口とバーナ11との間がオフガス管路72を介して接続されており、かつ前記管路71、72には開閉弁81、82が、および管路71と72の間を短絡するバイパス路に開閉弁83が介装されている。なお、91、92は前記蒸発器13の出口、改質反応器15の入口側内部の各温度を検出する温度検出センサでその検出信号は運転制御部5に入力され、この検出値を基に後述するように改質器の運転制御が行われる。

次に上記構成に成るメタノール改質器の起動運転制御法を第1図に示したフローチャートにしたがって説明する。まず運転開始指令が制御部5に与えられると、燃料ポンプ61が始動してメタノールを改質器1のバーナ11に送り込む。ここでバー

ナ11の燃焼を開始すれば、メタノールを燃料とする高温の燃焼ガスが燃焼室12内を流れ、この過程で蒸発器13および改質反応器15を順に外部から加熱しながら最後に排気口16より系外に排気される。なおこの時点では開閉弁81、82は閉じ、開閉弁83のみが開放している。またバーナの燃焼開始後は先記温度検出センサ91、92を介して蒸発器の出口温度T1、改質反応器内部の触媒温度T2を監視しておく。ここで触媒温度T2がメタノールの蒸発温度である約65℃を超えるようになると、制御部5からの指令でメタノールポンプ62が始動してメタノールを単独で蒸発器13へ送液する。これによりメタノールは蒸発器内で気化されて過熱蒸気になり、蒸発器から出て改質反応器15の内部を貫流し、その過熱蒸気の保有する顕熱を触媒14に与えてた後に改質反応器15から一旦外部へ放出し、さらにバイパス用開閉弁83を経てバーナ11へ戻って燃料として燃焼される。なおこの場合にはメタノールの過熱蒸気温度に相当する蒸発器の出口温度T1が300℃を超えることがないようにメタノールポン

プ62を運転制御してメタノール供給量を調節する。これは触媒14の温度が300℃を超える高温になると活性を失い弱くなるためである。一方、上記工程により改質反応器15はバーナ11の燃焼ガス熱、およびメタノールの過熱蒸気が保有する顕熱で内外から加熱され、これにより触媒15は昇温するようになる。なおこの段階では触媒温度T2は未だ改質反応温度までは昇温してなく、したがって改質反応器に供給されたメタノールの大半は未分解のままバーナ11に戻されて燃焼する。

一方、前記の工程により触媒温度T2が次第に上昇して水の蒸発温度である100℃を超えるようになると、制御部5からの指令でメタノールポンプ62が停止し、同時に水ポンプ63が始動して水を蒸発器13へ送り込む。これによりメタノールの過熱蒸気に代わって蒸発器13で過熱気化された水の過熱蒸気が改質反応器15内に過流するようになり、この過熱水蒸気の顕熱とバーナ11の燃焼熱とで改質反応器15を内外から加熱し、触媒14をさらに高温に加熱昇温させる。なおこの場合にも蒸発器出

口温度T1が300℃を超えないように水ポンプ63を制御して供給量を調節する。

次に前記した過熱水蒸気の顕熱による加熱工程により触媒温度T2が所定の改質反応温度に相当する200℃以上になると、ここで水ポンプ63の運転に加えてメタノールポンプ62を再起動させ、メタノールと水とを混合して蒸発器13へ送り込む。これにより改質器5は改質反応を開始し、改質反応器15では触媒15を媒体にメタノールを水蒸気改質して水素リッチなガスに変え、改質器5より送り出す。この段階になれば制御部5からの指令で開閉弁83が閉、81と82が開放に切替操作され、改質器1で得られた水素リッチな改質ガスが水素ガス管路71を通じて燃料電池2へ供給されるようになる。これによりメタノール改質器1の定常運転が確立し、続いて燃料電池2が運転を始める。なお燃料電池2が運転状態になると、燃料電池2の水素ガス室から出たオフガスはオフガス管路72を通じて改質器1のバーナ11に戻って燃焼し、改質器1で行われるメタノール改質反応の進行に必要な

熱を与える。

なお改質器1の定常運転確立後も引続き触媒温度 T_2 を監視し、この温度が所定の改質反応温度範囲を超えるようになれば、改質器へのメタノール供給量を増量して改質作用に伴う吸熱反応により触媒の温度を適正温度内に下げ、逆に温度が低下した場合には水の供給量を増量してその過熱水蒸気で触媒温度を高めるように運転制御することにより、触媒温度を改質反応に適した200～300℃の温度範囲に保つことができる。

上記で説明した起動方法によれば、起動開始後のメタノールないし水の単独供給工程により、改質反応器13に対してバーナ11の燃焼ガス熱、およびメタノールないし水の単独過熱蒸気の保有する顕熱とが同時に内外から加わるようになり、したがって触媒14は急速に加熱昇温され、短時間の間に所定の改質反応温度に到達するようになる。かかる点、発明者の行った実験によれば、触媒温度の時間的変化は第3図における実線Cで示すごとく約15分で起動が終了して定常運転の確立が完了

し、従来の起動法による特性A、Bと比べて起動時間を大幅に短縮できることが確認されている。しかも前記実施例のように定常運転を確立するまでの起動過程の前段階では蒸発温度の低いメタノールを単独に蒸発器に送り込み、後段階でメタノールに代えてメタノールよりも蒸発温度の高い水を送り込むように2段階に分けて過熱蒸気の顕熱による触媒の加熱昇温を行うことにより、この起動途中の期間に触媒の昇温を妨げるメタノールの吸熱反応を抑えつつ、しかも比較的低温の低い状態から過熱蒸気の顕熱を利用して改質反応器の触媒を効率よく所定の改質反応温度まで急速昇温させることができる。

【発明の効果】

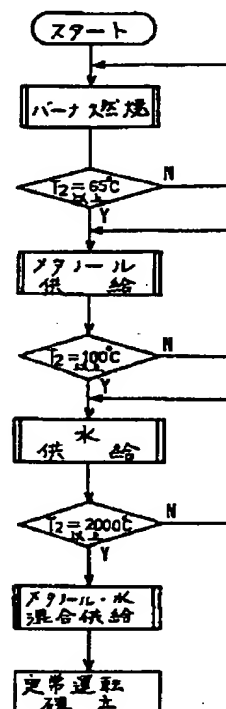
以上述べたようにこの発明によれば、改質器の起動開始後にバーナの燃焼状態で蒸発器へメタノールないし水を単独で送り込み、蒸発器で生成した過熱蒸気を後段の改質反応器内へ通流させることにより触媒を内外から同時加熱して所定の改質反応温度まで昇温させ、しかる後にメタノールと

水とを混合して送り込んでメタノールの改質反応を開始させるようにしたことにより、起動過程の途中で触媒温度をオーバーシュートさせることなく従来の起動方法と比べて大幅に起動時間の短縮を図ることができる。

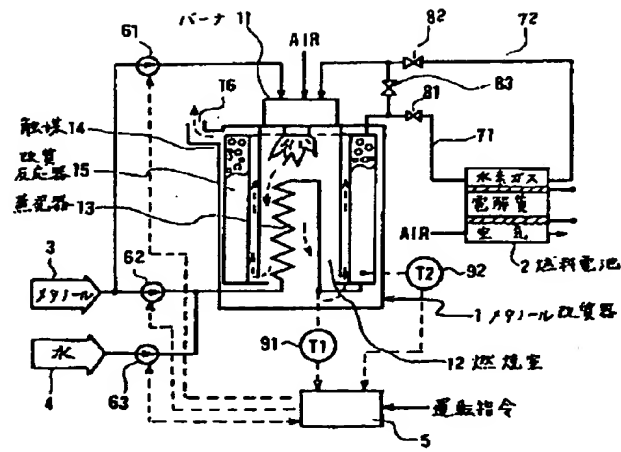
4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例によるメタノール改質器の起動方法を示すフローチャート、第2図はメタノール改質器を含む燃料電池発電システムの系統図、第3図はこの発明と従来方法とを対比して示した起動時間と触媒温度との関係を示す特性図である。各図において、

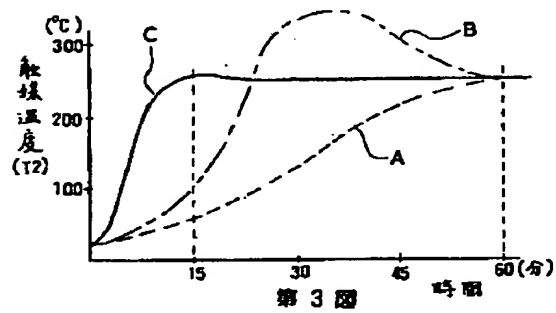
1：メタノール改質器、11：バーナ、12：燃焼室、13：蒸発器、14：触媒、15：改質反応器、2：燃料電池、3：メタノール供給源、4：水供給源、5：運転制御部、61～63：ポンプ、81～83：開閉弁、91、92：温度検出センサ、A、B：従来の起動特性、C：本発明の起動特性。



第1図



第 2 図



第 3 図